

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/304

(11) 공개번호 특2002-0082781  
(43) 공개일자 2002년10월31일

(21) 출원번호 10-2002-0022245  
(22) 출원일자 2002년04월23일  
(30) 우선권주장 JP-P-2001-00126618 2001년04월24일 일본(JP)  
JP-P-2001-00376319 2001년12월10일 일본(JP)  
(71) 출원인 가부시카가이샤 고베 세이코쇼  
(72) 발명자 일본 효고켄 고베시 주오구 와키노하마초 2초메 10반26고  
가와카미노부유키  
일본651-2271호고켄고베시니시쿠다카쓰카다이1초메5반5고가부시카가이샤고  
베세이코쇼고베소고기쥬쓰켄큐쇼나이  
스즈키고헤이  
일본651-2271호고켄고베시니시쿠다카쓰카다이1초메5반5고가부시카가이샤고  
베세이코쇼고베소고기쥬쓰켄큐쇼나이  
이지마가쓰유키  
일본651-2271호고켄고베시니시쿠다카쓰카다이1초메5반5고가부시카가이샤고  
베세이코쇼고베소고기쥬쓰켄큐쇼나이  
다나카다케하루  
일본651-2271호고켄고베시니시쿠다카쓰카다이1초메5반5고가부시카가이샤고  
베세이코쇼고베소고기쥬쓰켄큐쇼나이  
나가세요시유키  
일본651-2271호고켄고베시니시쿠다카쓰카다이1초메5반5고가부시카가이샤고  
베세이코쇼고베소고기쥬쓰켄큐쇼나이  
마스다가오루  
일본651-2271호고켄고베시니시쿠다카쓰카다이1초메5반5고가부시카가이샤고  
베세이코쇼고베소고기쥬쓰켄큐쇼나이  
(74) 대리인 김창세

심사청구 : 있음

(54) 미세 구조체의 건조 방법 및 이 방법에 의해 취득된 미세구조체

요약

본 발명은, 미세 구조체의 표면이 불소화탄소계 용매로 피복된 상태의 미세 구조체를 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소와 접촉시켜 건조시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 건조 방법에 따르면, 액화/초임계 이산화탄소로 처리하기 전에, 미세 구조체의 표면이 불소화탄소계 용매로 피복된 상태의 미세구조체를 이산화탄소와 접촉시킴으로써, 레지스트 패턴의 도괴(倒壞) 및 팽윤을 가능한 억제할 수 있다. 또한, 물을 포함하는 용매를 사용한 세정 단계가 포함되는 경우에서도, 탈수액으로 물을 치환하고, 또한 이 탈수액을 불소화탄소계 용매로 치환하도록 구성했기 때문에, 액화/초임계 이산화탄소에 의한 건조 단계를 빠르게 수행할 수 있으며, 레지스트 패턴의 도괴 및 팽윤도 억제시킬 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 반도체 기판과 같이 표면에 미세한 요철(미세 구조 표면)을 갖는 구조체를 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소를 사용하여 건조시키는 방법에 관한 것이고, 상세하게는, 미세 패턴을 팽윤 및/또는 도괴(

倒壞)시키지 않고 건조시키는 방법에 관한 것이다.

반도체 제조 방법중 포토레지스트를 사용하여 패턴 형성하는 경우, 현상 후에, 이소프로판올(IPA) 등의 알콜계 용매에 침지(세정)시킨 후, 저점도의 액화 또는 초임계 이산화탄소를 사용하여 건조시키는 방법이 알려져 있다(예컨대, 일본 특허 공개공보 제 2000-223467 호).

통상적인 유기 용매는 액체의 표면 장력 및 점도가 높은 점 등의 원인에 의해, 세정액을 건조시킬 때, 기체와 액체의 계면에서 모세관력이 발생하고 건조시 가열에 의해 체적이 팽창하는 현상 등에 의해서 패턴의 돌출부가 도괴되어 버리는 문제 등이 있었기 때문에, 세정액의 제거 및 기관 건조를 위해 저점도의 초임계 이산화탄소가 사용되었다.

그러나, 패턴은 100nm 이하의 정도까지 미세화가 진행되어 있고, 패턴의 고 증황비화(꼭에 비하여 높이가 더 높다)의 이행도 빠르며, 또한 패턴의 치수 정밀도에 대한 요구도 서서히 엄격해지고 있기 때문에, IPA에 의한 세정→액화/초임계 이산화탄소에 의한 건조라는 지금까지의 방법으로는, 이러한 미세하고 증황비가 높은 패턴의 팽윤 및/또는 도괴를 막을 수 없다는 문제가 있었다.

또한, IPA에 의한 세정→액화/초임계 이산화탄소에 의한 건조 단계를 거치지 않고, 현상 후에 매우 순수한 물 및 계면활성제를 포함하는 수용액, 또는 미량의 물을 포함하는 용매(이하, 편의상, 이들 전부를 대표하여 「물을 포함하는 용매」로 지칭한다)로 세정하는 경우도 있을 수 있다. 이러한 물을 포함하는 용매에 의해 세정된 미세 구조체를 상기 패턴의 팽윤 및 도괴 등의 문제를 일으키지 않고, 효율적으로 건조시키는 방법도 요청되고 있다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은, 액화 또는 초임계 이산화탄소를 사용하여 현상 후의 반도체 기관 등의 미세 구조체를 건조시키는데 있어서, 패턴의 팽윤 등이 없는 건조 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 건조 방법은, 미세 구조체를 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소로 건조시키는 방법으로서, 미세 구조체의 표면이 불소화탄소계 용매로 피복된 상태의 미세 구조체를 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소와 접촉시켜 건조시키는 방법이다. 불소화탄소계 용매로 미세 구조체를 전처리(세정)함으로써, 패턴의 팽윤 등을 가능한 억제할 수 있다.

본 발명의 건조 방법의 요지는 상기한 바와 같지만, 더욱 바람직하게는, 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 단계 전에, 물을 포함하는 용매로 미세 구조체를 세정하는 단계; 및 이 세정 단계 후에, 상기 불소화탄소계 용매와 동일하거나 상이할 수 있는 불소화탄소계 용매와, 이 불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물 및/또는 계면활성제의 혼합액으로, 미세 구조체상의 매우 순수한 물을 치환하는 단계를 추가로 포함한다.

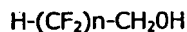
불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물, 또는 계면활성제, 또는 이들 둘다를 불소화탄소계 용매에 용해시켜 수득된 혼합액을 사용함으로써 매우 순수한 물 등의 물을 포함하는 용매를 이 혼합액으로 빠르게 치환할 수 있다. 또한, 다음 단계인 세정 단계에 사용되는 불소화탄소계 용매로의 치환도 원활하게 수행할 수 있다.

상기 불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물로서는, 불소 원자를 포함하는 화합물의 사용이 바람직하다. 불소화탄소계 용매와 친화되기 쉽고, 패턴의 팽윤 억제 효과도 우수하기 때문이다.

불소화탄소계 용매의 전부 또는 일부로서, 분자중에 에테르 결합을 갖는 화합물을 사용하면, 패턴의 도괴를 억제하는 효과가 한층 더 좋아지기 때문에, 바람직한 실시형태이다.

또한 상기 불소화탄소계 용매로서 하기 화학식 1로 표시되는 불소화알콜을 사용하는 것도 패턴의 도괴를 억제하면서, 충분히 건조시킬 수 있기 때문에 바람직한 실시형태이다:

#### 화학식 1



여기에서,  $n$ 은 2 내지 6이 바람직하다. 화학식 1중  $n$ 이 2 내지 6인 불소화알콜은, 패턴상의 물과 효율적으로 접촉될 수 있고, 또한 이산화탄소에 용이하게 용해되기 때문에, 용이하게 제거될 수 있다. 또한, 상기 불소화알콜은, 미세 구조체를 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소에 접촉시켜 건조시킬 때, 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소에 함유시켜 사용할 수도 있다. 이 경우는, 미세 구조체가 불소화탄소에 피복된 상태일 필요는 없다. 매우 순수한 물로 세정한 후의 미세 구조체를 불소화알콜을 포함하는 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소에 접촉시킬 수 있다. 이 경우도  $n$ 이 2 내지 6인 불소화알콜을 바람직하게 이용할 수 있다.  $n$ 이 2 내지 6인 불소화알콜을 사용함으로써, 이산화탄소중에 물을 균일하게 분산시킬 수 있어, 효율적으로 건조시킬 수 있다.

또한, 본 발명에는, 상기 건조 방법에 의해서 수득된 미세 구조체도 포함된다. 본 발명의 건조 방법의 대상은 미세 구조체이며, 예컨대 포토레지스트의 현상 후의 반도체 기관과 같은 미세한 요철이 형성된 구조체를 들 수 있다. 또한, 본 발명은 금속, 플라스틱, 세라믹스 등에 청정 건조 표면을 형성하기 위한 건조 방법으로서도 이

용할 수 있다.

본 발명의 건조 방법의 특징은, 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시킨 상태에서 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소와 접촉시켜, 미세 구조체를 건조시키는 것이다.

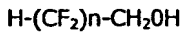
불소화탄소계 용매에는 물이 거의 용해되지 않기 때문에, 액화/초임계 이산화탄소에 의한 건조시에, 물이 혼입되어 레지스트 재료를 팽윤시켜 버리는 것이 방지될 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 불소화탄소계 용매는 액화/초임계 이산화탄소와 양호한 상용성을 갖고 있기 때문에, 이산화탄소에 의한 건조 단계에서 이러한 불소화탄소 용매를 빠르게 미세 구조체의 표면으로부터 제거할 수 있다. 또한, 고압 상태에서도 레지스트 재료에 대하여 불활성이기 때문에, 레지스트 패턴이 손상되지 않는다는 장점이 있다.

구체적으로는, 미세 구조체를 대기압하에서 불소화탄소계 용매에 침지시킨 후, 그 표면이 불소화탄소로 피복된 상태 그대로 미세 구조체를 고압처리가 가능한 챔버에 넣고, 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소를 챔버내에 유동시켜, 불소화탄소계 용매를 미세 구조체의 표면으로부터 제거한 후, 계속해서, 감압에 의해서, 액화/초임계 이산화탄소를 미세 구조체의 표면에서 기화시킴으로써, 건조가 종료된다.

미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 수단으로서, 불소화탄소계 용매에 침지시키는 방법 이외에, 예컨대, 미세 구조체에 다른 용매가 부착되어 있는 경우는, 미세 구조체를 회전시켜 다른 용매를 표면에서 제거하면서, 그 위에 불소화탄소계 용매를 분무 형상으로 적하하는 방법 등을 들 수 있다.

불소화탄소계 용매로서는, 불소화수소에테르류, 불소화수소탄소류, 하기 화학식 1로 표시되는 불소화알콜류, 스미토모 스리엠사 제품인 플로리나이트(등록상표) 시리즈 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다:

화학식 1



불소화수소에테르류로서는,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ (예컨대, 스미토모 스리엠사 제품「HFE7100」),  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (예컨대, 스미토모 스리엠사 제품「HFE7200」) 등을 예시할 수 있다. 불소화수소탄소류로서는,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (예컨대, 듀폰사 제품「배트릴」) 등을 예시할 수 있다. 또한, 플로리나이트 시리즈로서는「FC-40」,「FC-43」,「FC-70」,「FC-72」,「FC-75」,「FC-77」,「FC-84」,「FC-87」,「FC-3283」 또는 「FC-5312」를 들 수 있다.

미세 구조체의 불소화탄소계 용매에의 침지 시간은 특별히 한정되지 않지만, 10초 내지 수분으로 충분하다. 또한, 레지스트의 현상 후에는, 통상, 이소프로판올(IPA) 및 메틸에틸케톤 등의 용매로 미세 구조체를 세정하고, 현상 반응을 정지시킨다. 본 발명의 방법에 있어서, 불소화탄소계 용매에의 침지 단계 전에, IPA 등의 세정 단계(10초 내지 수분)를 실시할 수도 있다. 단, IPA 등이 미세 구조체의 표면에 잔존하는 것은 바람직하지 않기 때문에, 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 완전히 치환해야 한다.

본 발명의 건조에 사용할 수 있는 액화 이산화탄소란 5MPa 이상의 가압 이산화탄소이며, 초임계 이산화탄소로 하기 위해서는 31°C 이상, 7.1MPa 이상으로 할 수 있다. 건조 단계에 있어서의 압력은, 5 내지 30MPa이 바람직하고, 보다 바람직하게는 7.1 내지 20MPa이다. 온도는, 31 내지 120°C가 바람직하다. 31°C보다도 낮으면, 불소화탄소계 용매가 이산화탄소에 용해되기 어렵기 때문에, 미세 구조체의 표면에서 불소화탄소계 용매를 제거하는데 시간이 걸려, 건조 단계의 효율이 낮아지며, 120°C를 초과해도 건조 효율의 향상이 보이지 않아, 에너지적으로 불리하다. 건조에 필요한 시간은, 대상물의 크기 등에 따라 적절히 변경할 수 있지만, 수분 내지 수십 분 정도면 충분하다.

고압처리가 종료된 후에 챔버내의 압력을 상압으로 조정하면, 이산화탄소가 빠르게 기체로 되어 증발하기 때문에, 미세 구조체의 미세 패턴이 파괴되지 않고, 건조가 종료되게 된다. 감압 전의 챔버 내의 이산화탄소는 초임계 상태로 하는 것이 바람직하다. 기체상만을 경유하여 대기압으로 감압할 수 있기 때문에, 패턴의 붕괴를 방지할 수 있다.

이상, 설명한 본 발명의 건조 방법은, 현상 후, IPA 등에 의한 세정을 실시한 후, 액화/초임계 이산화탄소에 의해 건조시키는 경우에 매우 적합하지만, 본 발명자들은, 현상 후에, 매우 순수한 물 등의 물을 포함하는 용매로 세정하고, 그 후에 액화/초임계 이산화탄소로 건조시키는 방법에도 응용하려고 생각했다. 그러나, 물과 불소화탄소계 용매는 매우 혼합되기 어렵기 때문에, 물에 의한 세정 단계 직후에 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 단계를 실시하면, 물이 미세 구조체의 표면에서 잔존하여 패턴의 팽윤 및 도괴를 막을 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 불소화탄소계 용매에 친수성 알콜계 용매(불소 원자는 갖지 않는다)를 섞은 혼합액으로 물을 치환하면, 레지스트 패턴이 용해되어 버린다는 문제가 발생했다.

따라서, 본 발명에서는, 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 단계 전에, 물을 포함하는 용매로 미세 구조체를 세정하는 단계; 및 이러한 세정 단계 후에, 상기 불소화탄소계 용매와 동일하거나 상이할 수 있는 불소화탄소계 용매와, 이 불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물 및/또는 계면활성제의 혼합액으로, 미세 구조체상의 물을 치환하는 단계를 추가하였다.

불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물, 또는 계면활성제, 또는 이들 둘다(이하, 대표해서 「탈수제」로 지칭한다)를 불소화탄소계 용매에 용해시켜 수득되는 혼합액, 즉 물과 불소화탄소계 용매 둘다에 대하여 친화성을 갖는 혼합액(이하, 「탈수액」으로 지칭한다)을 사용함으로써, 미세 구조체의 표면에 잔존하는 물을 이 혼합액으로 빠르게 치환하여, 미세 구조체의 표면으로부터 수분을 제거할 수 있었다. 또한, 상기 혼합액은, 다음 단계인 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 단계에서 사용되는 불소화탄소계 용매와도 친화성이 높기 때문에, 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 단계를 원활하게 실시할 수 있게 되었다.

또한, 불소화탄소계 용매에 불소 원자를 갖지 않는 알콜계 용매를 용해시켜 수득되는 용액의 경우와는 달리, 상기 탈수액에 의해 레지스트가 용해되거나, 팽윤되는 경우는 매우 희박하다. 단, 탈수액중의 탈수제의 양이 많아지면, 레지스트가 용해되는 경우가 있기 때문에, 탈수제의 양을 적절하게 하는 것이 바람직하다. 또한, 불소화탄소계 용매로서, 분자중에 에테르 결합을 갖는 화합물(예컨대, 전술한 불소화수소에테르류) 및 불소화수소탄소류(예컨대, 뒤종사 제품 배트랄)를 사용하면, 이유는 정확하지 않지만, 레지스트의 용해를 억제할 수 있기 때문에, 탈수액에 이들 불소화탄소계 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 탈수액에 사용되는 불소화탄소계 용매와, 다음 단계에서 사용되는 불소화탄소계 용매는 동일 종류일 수도 있고 상이한 종류일 수도 있다.

탈수제로서, 불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 화합물로서는, 하이드록실 기, 카복실 기, 설폰산 기 등의 친수기와, 불소 원자를 분자중에 갖는 화합물이 바람직하다. 이러한 화합물의 구체예로서는, 트리플루오로에탄올, 퍼플루오로이소프로판올 등의 불소 원자 함유 알콜류; 퍼플루오로옥탄산 등의, 탄소수 4 내지 10의 알킬 기를 갖는 지방족 카복실산 알킬 기의 수소중 일부 또는 전부가 불소로 치환되어 있는 불소화카복실산류(예컨대, 다이킨공업사 제품「C-5400」, 일반식:  $H(CF_2)_4COOH$ ); 탄소수 4 내지 10의 알킬 기를 갖는 지방족 설폰산의 알킬 기의 수소중 일부 또는 전부가 불소로 치환되어 있는 불소화설폰산류; 1-카복시퍼플루오로에틸렌옥사이드 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

탈수액에서 용매와 탈수제의 바람직한 조합으로는, 용매로서 불소화수소에테르류 또는 불소화수소탄소류와, 탈수제로서 분자중에 불소 원자를 갖는 알콜(예컨대, 퍼플루오로프로판올) 또는 분자중에 불소 원자를 갖는 카복실산(불소화카복실산)의 조합이다.

상기 불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 화합물은, 탈수액중 0.1 내지 10질량%가 바람직하다. 너무 많으면 상기한 바와 같은 레지스트의 용해가 일어날 우려가 있다. 보다 바람직한 상한은 8질량%이다. 한편, 너무 적으면 물을 포함한 용매와의 치환이 불충분해질 우려가 있다. 보다 바람직한 하한은 0.5질량%, 더욱 바람직한 하한은 1질량%이다.

탈수제중의 계면활성제로서는, 비이온성 계면활성제가 바람직하고, 특히 소르비탄 지방산 에스테르계 계면활성제가 레지스트의 용해가 적기 때문에 바람직하다. 소르비탄 지방산 에스테르계 계면활성제의 구체예로서는, 입수가 가능한 것으로서 「레오돌 SP-030」, 「레오돌 AO-15」, 「레오돌 SP-L11」(모두 상품명으로 카오사 제품)을 들 수 있다.

상기 계면활성제는, 상기 불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 화합물에 비해, 불소화탄소계 용매에 용해되기 어렵지만 물과의 친화성은 높다는 점과, 비교적 소량으로도 레지스트를 용해시킬 수 있다는 점을 고려하여, 그 사용량은 탈수액중 0.05질량% 이하로 제어하는 것이 바람직하고, 0.02질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

물을 포함하는 용매에 의한 세정 단계는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 미세 구조체를 물을 포함하는 용매에 침지시키는 방법 및 미세 구조체를 회전시키고 물을 포함하는 용매를 분무 형상으로 적하하는 방법 등을 사용할 수 있고, 탈수액에 의한 치환 단계도 같은 방법으로 실시할 수 있다. 또한, 물을 포함하는 용매에는, 매우 순수한 물, 순수한 물, 계면활성제를 포함하는 물, 물이 (미량이라도) 혼합되어 있는 유기 용매 등을 들 수 있다. 탈수액에 의해 물을 포함하는 용매를 치환하는 단계가 종료되면, 상기한 바와 같이 불소화탄소계 용매로 미세 구조체의 표면을 피복시키고, 액화/초임계 이산화탄소로 건조시킴으로써, 본 발명의 하기 특허청구범위의 제2항에 따른 건조 방법이 완료된다.

이하 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않으며, 전·후기의 취지를 일탈하지 않는 범위로 변경 실시하는 것은 모두 본 발명의 기술범위에 포함된다. 또한, 특별한 언급이 없는 한, 「부」는「질량부」, 「%」는「질량%」를 나타낸다.

## 실시예

### 실시예 1

Si 웨이퍼(wafer)상에, 니혼제온사 제품 포토레지스트「ZEP520」을 회전수 4000rpm으로 스핀 도포하고, 막 두께 3500Å의 레지스트막을 형성했다. 계속해서 180°C에서 미리 구운 후, 전자빔에 노출시켜 패턴화시켰다. 광에 노출된 레지스트막이 형성된 웨이퍼를 n-아말아세테이트중에 침지시키고, 1분간 현상시켰다. 계속해서, 이소프로필알콜(IPA)에 30초간 침지시키고, 또한 불소화수소에테르(HFE;  $C_4F_9OCH_3$ )중에 30초간 침지시키고 IPA를 HFE로 완전히 치환했다.

이 웨이퍼를 그 표면이 HFE로 피복된 상태를 유지하면서, 고압처리가 가능한 챔버에 설치했다. 미리 50°C로 가열한 이산화탄소를 가압하고, 챔버내로 액체 수소 펌프에 의해 도입한 후, 7.5MPa의 초임계 이산화탄소를 10ml/분의 속도로 유통시켰다. 초임계 이산화탄소의 유통에 의해서, HFE는 모두 배출되고, 챔버내는 초임계 이산화탄소만으로 치환되었다. 그다음 50°C로 유지한 채로, 챔버내 압력을 대기압까지 감압하여, 레지스트막을 갖는 웨이퍼를 건조시켰다. 레지스트 패턴을 전자 현미경으로 관찰한 결과, 패턴의 도괴는 전혀 관찰되지 않았다. 또한, 상기 7.5MPa를 15MPa로 바꾸고 동일한 실험을 수행했다. 이 경우에도, 패턴의 팽윤은 전혀 관찰되지 않았고, 미세 패턴이 그대로 유지되어 있음이 확인되었다.

### 실시예 2

IPA에 의한 세정 단계 후, HFE를 사용한 침지 단계를 실시한 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 수행하고, 7.5MPa와 15MPa의 초임계 이산화탄소에 의해 건조시켰다. 레지스트 패턴을 전자 현미경으로 관찰한 바, 패턴의 도괴는 없었지만, 레지스트선의 폭이 커져 있거나, 레지스트 측벽 및 레지스트 상부의 조도(거칠)가 커져

있고, 레지스트 자체가 팽윤되어 있음이 확인되었다. 또한, 이 레지스트의 팽윤은, 7.5MPa의 경우에 비해, 15MPa의 경우에서 더욱 현저하게 나타남을 알 수 있었다.

### 실시예 3

SI 웨이퍼 상에, 시프레스사 제품 포토레지스트「UV2」를 회전수 3000rpm으로 스핀 도포하고, 막 두께 4000Å의 레지스트막을 형성했다. 계속해서 130°C에서 90초간 미리 구운 후, 전자빔에 노출(전자빔 가속 50keV; 전자빔 조사량 10μC/cm)시켜 패턴화시켰다. 이어서, 140°C에서 90초간 구웠다. 광에 노출된 레지스트막이 형성된 웨이퍼를 현상액(2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액)을 사용하여 1분간 현상시켰다.

현상 후, 웨이퍼를 회전시키면서 매우 순수한 물을 웨이퍼 표면에 공급하고, 현상액을 씻어냈다. 이 웨이퍼 표면을 건조시키지 않고, 하기 표 1에 나타난 탈수액을 웨이퍼를 회전시키면서 공급하여, 웨이퍼 표면으로부터 매우 순수한 물을 완전히 제거했다. 계속해서, 웨이퍼 표면을 건조시키지 않고, 불소화탄소를 용매「FC-40」(스미토모 스리엠사 제품)을 웨이퍼를 회전시키면서 표면에 공급하여, 탈수액을 「FC-40」으로 완전히 치환했다. 웨이퍼의 회전을 멈추고, 웨이퍼가 정지한 후에 표면이 마르지 않도록, 「FC-40」을 약 10cc 웨이퍼 표면에 공급했다.

이 레지스트막이 형성된 웨이퍼를 그 표면이 「FC-40」으로 피복된 상태를 유지하도록 하면서, 초임계 처리가 가능한 챔버에 설치했다. 미리 50°C로 가열한 이산화탄소를 액체 수송 펌프로 50°C로 유지된 챔버에 공급하면서, 압력 조정 밸브로 챔버내의 이산화탄소가 8MPa이 되도록 조정하고, 챔버내의 이산화탄소를 초임계 상태로 했다. 이 초임계 이산화탄소를 챔버안에 유통시킴으로써 챔버로부터 「FC-40」을 제거하고, 챔버내를 초임계 이산화탄소만으로 치환했다. 그다음 50°C로 유지한 채로, 챔버내 압력을 대기압까지 감압하고, 레지스트막을 갖는 웨이퍼를 건조시켰다. 레지스트 패턴을 전자 현미경으로 관찰하여, 패턴의 도괴, 패턴의 팽윤 유무를 관찰했다. 관찰 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 표중의 '-'는 패턴 도괴, 패턴 팽윤이 없음을 의미한다. 표중의 '±'는 패턴 팽윤이 약간 관찰됨을 의미한다. 또한, 탈수성 및 레지스트 용해성은, 「FC-40」을 초임계 이산화탄소로 치환하기 전에 평가했다. 탈수성은, 「FC-40」으로 피복된 상태의 패턴을 광학 현미경으로 관찰하여, 물방울의 유무를 평가했다. 표중의 탈수성을 나타내는 용어중 '우수함'은 물방울이 전혀 관찰되지 않음을 의미한다. 표중의 탈수성을 나타내는 용어중 '보통'은 물방울이 약간 관찰됨을 의미한다. 레지스트 용해성은, 탈수액 도포 전후의 레지스트막의 두께를 엘립소미터로 측정함으로써 평가했다. 표중의 레지스트 용해성을 나타내는 표현으로서 '-'는 두께가 변화하지 않음을 의미한다.

또한, 각 탈수제(즉, 퍼플루오로이소프로판올, 불소화카복실산 및 트리플루오로에탄올)는, 여기에서 사용된 레지스트를 용해시키지 않는 농도(즉, 각각 5%, 10% 및 1%)로 했다.

[표 1]

실험 번호	탈수액		탈수성	레지스트 용해성	패턴 도괴	패턴 팽윤
	용매	탈수제				
3-1	HFE7200 (95%)	퍼플루오로이소프로판올 (5%)	우수함	-	-	-
3-2	HFE7200 (90%)	불소화카복실산 (10%)	우수함	-	-	-
3-3	HFE7200 (99%)	트리플루오로에탄올 (1%)	보통	-	-	±
3-4	배트렐 XF (95%)	퍼플루오로이소프로판올 (5%)	우수함	-	-	-
3-5	배트렐 XF (90%)	불소화카복실산 (10%)	우수함	-	-	-
3-6	배트렐 XF (99%)	트리플루오로에탄올 (1%)	보통	-	-	±
*HFE7200: C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>						
*배트렐 XF: CF <sub>3</sub> CHFCHFCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>						

### 실시예 4

현상 단계 및 현상 후 매우 순수한 물에 의한 세정 단계를 실시예 3과 동일하게 실시하고, 세정 후에, 간단히 스핀 건조법에 의해서 웨이퍼 표면을 건조시켰다. 레지스트 패턴을 전자 현미경으로 관찰한 바, 미세한 패턴

전체가 도과되었다.

#### 실시예 5

실리콘 웨이퍼상에 시프레사 제품 포토레지스트 「UV2」를 회전수 3000rpm으로 스핀 도포하고, 막 두께 4000Å의 레지스트막을 형성했다. 계속해서 130°C에서 90초간 미리 구운 후, 전자빔에 노출시켜 패턴화시켰다. 계속해서 140°C에서 90초간 광에 노출시킨 후 굽고, 현상액(2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액)을 사용하여 1분간 현상시켰다. 현상 후 웨이퍼를 회전시키면서 매우 순수한 물을 레지스트 표면에 공급하는 방법에 의해 현상액을 씻어내고, 세정했다.

현상 후의 웨이퍼를 매우 순수한 물에 의해 세정한 후, 불소화알콜( $\text{H}-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2\text{OH}$ )에 의해 세정액을 치환했다. 치환 후, 웨이퍼를 불소화알콜이 웨이퍼상에 피복된 상태로, 고압처리가 가능한 챔버내에 설치했다. 그 후, 40°C로 가열한 이산화탄소를 펌프에 의해 가압하고 액체를 수송한 후, 챔버내를 15MPaG로 하여, 이산화탄소를 연속적으로 공급하고, 불소화알콜을 건조시켰다. 건조 후, 압력을 개방하고, 설치한 웨이퍼를 전자 현미경으로 관찰한 결과, 70nm의 라인(line) 및 스페이스(space) 및 도트(dot) 패턴이 도과되지 않고 유지되어 있음이 확인되었다. 또한, 각 패턴의 평윤도 관찰되지 않았다.

또한 비교 실험으로서, 현상 단계 및 매우 순수한 물에 의한 세정 단계 후, 상기 초임계 건조 단계를 실시하지 않고, 세정 후 빠르게 스핀 건조법에 의해 건조시킨 샘플도 제작했다. 이들도 동일하게 전자 현미경으로 관찰한 결과, 70nm의 라인 및 스페이스 및 도트 패턴 전체가 도과되었다.

#### 실시예 6

Si 웨이퍼상에, 시프레사 제품 포토레지스트 「UV2」를 회전수 3000rpm으로 스핀 도포하고, 막 두께 4000Å의 레지스트막을 형성했다. 계속해서 130°C에서 90초간 미리 구운 후, 전자빔에 노출(전자빔 가속 50keV; 전자빔 조사량  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )시켜 패턴화시켰다. 이어서, 140°C에서 90초간 구웠다. 광에 노출된 레지스트막이 형성된 웨이퍼를 현상액(2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액)을 사용하여 1분간 현상시켰다.

현상 후, 웨이퍼를 회전시키면서 매우 순수한 물을 웨이퍼 표면에 공급하고, 현상액을 씻어냈다. 이 웨이퍼 표면을 건조시키지 않고, 웨이퍼를 회전시키면서 불소화알콜( $\text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{OH}$ )을 공급하여, 웨이퍼 표면으로부터 매우 순수한 물을 완전히 제거하고, 불소화알콜( $\text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{OH}$ )로써 완전히 치환했다. 웨이퍼의 회전을 멈추고, 웨이퍼가 정지한 후에 표면이 마르지 않도록, 여분의 불소화알콜을 약 10cc 웨이퍼 표면에 공급했다.

이 레지스트막이 형성된 웨이퍼를 그 표면이 불소화알콜로 피복된 상태를 유지하도록 하면서, 초임계 처리가 가능한 챔버에 설치했다. 미리 50°C로 가열한 이산화탄소를 액체 수송 펌프로 50°C로 유지된 챔버에 공급하면서, 압력 조정 밸브로 챔버내의 이산화탄소가 8MPa이 되도록 조정하고, 챔버내의 이산화탄소를 초임계 상태로 했다. 이 초임계 이산화탄소를 챔버내에 유통시킴으로써 챔버로부터 불소화알콜을 제거하고, 챔버내를 초임계 이산화탄소만으로 치환했다. 그다음 50°C로 유지한 채로, 챔버내 압력을 대기압까지 감압하고, 레지스트막을 갖는 웨이퍼를 건조시켰다. 건조 후, 압력을 개방하고, 설치한 웨이퍼를 전자 현미경으로 관찰한 결과, 70nm의 라인 및 스페이스 및 도트 패턴이 도과되지 않고 유지되어 있음이 확인되었다. 또한, 각 패턴의 평윤도 관찰되지 않았다.

#### 실시예 7

실리콘 웨이퍼상에 시프레사 제품 포토레지스트 「UV2」를 회전수 3000rpm으로 스핀 도포하고, 막 두께 4000Å의 레지스트막을 형성했다. 계속해서 130°C에서 90초간 미리 구운 후, 전자빔에 노출시켜 패턴화시켰다. 계속해서 140°C에서 90초간 광에 노출시킨 후 굽고, 현상액(2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액)을 사용하여 1분간 현상시켰다. 현상 후 웨이퍼를 회전시키면서 매우 순수한 물을 레지스트 표면에 공급하는 방법에 의해 현상액을 씻어내고, 세정했다.

현상 후의 웨이퍼를 매우 순수한 물에 의해 세정한 후, 세정액이 웨이퍼상에 피복된 상태로, 고압처리가 가능한 챔버내에 설치했다. 그 후, 우선 40°C로 가열한 이산화탄소를 펌프에 의해 가압하고 액체를 수송한 후, 챔버내를 15MPaG로 하여, 이산화탄소에 대해 1중량%의 불소화알콜( $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$ )을 이산화탄소와 동시에 공급하고, 세정액을 건조시켰다. 건조 후, 불소화알콜의 공급을 정지하고, 이산화탄소를 단독으로 공급함으로써 불소화알콜을 챔버내에서 제거했다. 그 후, 압력을 개방하고, 설치한 웨이퍼를 전자 현미경으로 관찰한 결과, 70nm의 라인 및 스페이스 및 도트 패턴이 도과되지 않고 유지되어 있음이 확인되었다. 또한, 각 패턴의 평윤도 관찰되지 않았다.

또한 비교 실험으로서, 현상 단계 및 매우 순수한 물에 의한 세정 단계 후, 상기 초임계 건조 단계를 실시하지 않고, 세정 후 빠르게 스핀 건조법에 의해 건조시킨 샘플도 제작했다. 이들도 동일하게 전자 현미경으로 관찰한 결과, 70nm의 라인 및 스페이스 및 도트 패턴 전체가 도과되었다.

#### 발명의 효과

본 발명에 의해, 반도체 기판 등의 미세 구조체를 패턴의 평윤 및 도과를 일으키지 않으면서 액화 또는 초임계 이산화탄소를 사용하여 건조시킬 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

(1) 미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 단계; 및

(2) 미세 구조체의 표면이 불소화탄소계 용매로 피복된 상태의 미세 구조체를 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소와 접촉시키는 단계

를 포함하는 미세 구조체의 건조 방법.

## 청구항 2

제 1 항에 있어서,

미세 구조체의 표면을 불소화탄소계 용매로 피복시키는 단계 전에,

(1) 미세 구조체의 표면을 물을 포함하는 용매로 세정하는 단계; 및

(2) 상기 세정 단계 후에, 상기 불소화탄소계 용매와 동일하거나 또는 상이할 수 있는 불소화탄소계 용매와, 이 불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물 및/또는 계면활성제의 혼합액으로, 미세 구조체상의 물을 치환하는 단계

를 추가로 포함하는 건조 방법.

## 청구항 3

제 2 항에 있어서,

불소화탄소계 용매에 친화성을 갖는 동시에 친수기를 갖는 화합물이 불소 원자를 포함하는 화합물인 건조 방법.

## 청구항 4

제 1 항에 있어서,

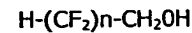
불소화탄소계 용매가 분자중에 에테르 결합을 갖는 불소화탄소계 용매를 포함하는 건조 방법.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서,

불소화탄소계 용매가 하기 화학식 1로 표시되는 불소화알콜을 포함하는 건조 방법:

화학식 1



## 청구항 6

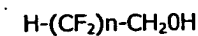
제 5 항에 있어서,

n이 2 내지 6인 건조 방법.

## 청구항 7

(1) 미세 구조체를 하기 화학식 1로 표시되는 불소화알콜을 포함하는 액화 이산화탄소 또는 초임계 이산화탄소와 접촉시키는 단계를 포함하는 미세 구조체의 건조 방법:

화학식 1



## 청구항 8

제 7 항에 있어서,

n이 2 내지 6인 건조 방법.

## 청구항 9

제 1 항에 따른 건조 방법으로 수득됨을 특징으로 하는 미세 구조체.